

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012884 A1(51) 国際特許分類⁷: B22F 1/00, 1/02, 9/20, 9/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009782

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 1 日 (01.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-224440 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
特願2003-34874 2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大研
化学工業株式会社 (DAIKEN CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城東区放出西 2 丁
目 7 番 1 9 号 Osaka (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 中許 昌美 (NAKAMOTO, Masami) [JP/JP]; 〒
665-0062 兵庫県 宝塚市 仁川高台 2 丁目 5 番 2 6 号
Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山本 真理 (YA-
MAMOTO, Mari) [JP/JP]; 〒538-0053 大阪府 大阪市 鶴
見区鶴見 3 丁目 6-5 5-7 0 3 Osaka (JP). 原田 昭雄
(HARADA, Akio) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城
東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会
社内 Osaka (JP).(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜
T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL NANOPARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属ナノ粒子及びその製造方法

(57) Abstract: Production of metal nanoparticles excelling in dispersion stability on an industrial scale. In particular, metal nanopar-
ticles comprising a metal component together with at least one of P, N and O, which metal nanoparticles have an average particle
diameter of 1 to 100 nm.(57) 要約: 分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的として、金属成分を含む金属
ナノ粒子であって、さらに P、N 及び O の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 1 ~ 100 nm である金属ナノ
粒子を提供する。

WO 2004/012884 A1

明 細 書

金属ナノ粒子及びその製造方法

技 術 分 野

本発明は、金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

5

背 景 技 術

粒子径が100nm以下の金属ナノ粒子は、その特性が一般の粒子とは大きく異なる。例えば、金（Au）の場合、粒子径が10nm以下になると、その焼結温度が200℃以下とその融点に比べて大幅に低下することが知られている。

これらの金属ナノ粒子は触媒作用等の特性を有することから、今後いろいろな分野での応用が期待される。とりわけ、電子部品の高速度化、高密度化に対する要求から、金属ナノ粒子を電子用配線形成材料の主成分として利用することが注目されている。この場合、従来から用いられてきたセラミックス、ガラス等の基材だけでなく、金属ナノ粒子の低温焼結性を活かしてポリイミド又は一般有機基板への応用も実用化に向けて検討されている。

15 これまでの金属ナノ粒子の製造方法としては、例えば、原料となる金属を真空中、若干のヘリウムガスのような高価な不活性ガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属ナノ粒子を得る方法が知られている。

しかしながら、この方法では、一般に一度に得られる金属ナノ粒子の生成量が少ない。また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要であり、大量生産に適しているとは言い難い。しかも、これらの気相法により得られる金属ナノ粒子は、固体として取り出す場合、凝集し易いという物性上の欠点もある。

上記気相法に対し、液相中から金属ナノ粒子を調製する方法も提案されている。例えば、疎水性反応槽内でアンモニア性硝酸銀錯体溶液を還元して銀ナノ粒子を製造する方法が知られている。ところが、液相法により得られる金属ナノ粒子も凝集性が比較的強い。

25 また、これらの製法の場合、ほぼ例外なく安定に分散させるために界面活性剤を加えて保護コロイド化する必要があるが、それでも分散安定性という面ではなお改善の余地がある。

発 明 の 開 示

このように、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で生産する上において、さらに新たな技術の開発が切望されているのが現状である。

従って、本発明は、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造すること
5 ことを主な目的とする。

本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により得られる金属ナノ粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の金属ナノ粒子及びその製造方法に係る。

- 10 1. 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP、N及びOの少なくとも1種を含有し、平均粒子径が1～100nmである金属ナノ粒子。
2. 金属成分が遷移金属の少なくとも1種である前記項1記載の金属ナノ粒子。
3. 金属成分が、Cu、Ag、Au、Ni、Pd及びPtの少なくとも1
15 種である前記項1記載の金属ナノ粒子。
4. 金属成分が2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物である前記項1記載の金属ナノ粒子。
5. 金属成分の含有量が、60～98重量%である前記項1又は2に記載の金属ナノ粒子。
- 20 6. 不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で金属塩を含む出発材料を熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。
7. 金属塩が、(1)金属炭酸塩、(2)脂肪酸塩及び(3)金属錯体の少なくとも1種である前記項6に記載の方法。
8. 出発材料にさらに脂肪酸が含まれる前記項6に記載の方法。
- 25 9. ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。
10. 熱処理温度が、当該金属錯体を熱重量分析した場合において重量減少率が1～50%となるような温度領域である前記項9記載の製造方法。
11. 金属錯体が、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他

の配位子を有しない前記項 9 記載の製造方法。

1 2. (1) ホスフィンと、(2) ①脂肪酸金属塩又は②脂肪酸及び金属塩とを含む混合物を不活性ガス雰囲気下で熱処理することを特徴とする金属ナノ粒子を製造する方法。

5 (1) 金属ナノ粒子

本発明の金属ナノ粒子は、金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらに P、N 及び O の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 1 ~ 100 nm である。

金属成分の種類は限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。本発明では、特に遷移金属が好ましい。例えば、Au、Ag、Pt、

10 Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ni、Cu、Zn、Cd、Co、Mn 及び Pb の少なくとも 1 種を好ましく使用できる。この中でも、特に貴金属がより好ましい。すなわち、Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Rh、Os 及び Ir の少なくとも 1 種をより好適に用いることができる。

金属成分としては、各金属の金属単体のほか、これらの金属の混合物、あるいは 2 種以上の金属からなる合金又は金属間化合物のいずれであっても良い。

金属成分の含有量は、最終製品の用途、得られる粒子の粒径等によるが、通常は 60 ~ 98 重量%程度、特に 75 ~ 98 重量%とすることが望ましい。本発明では、80 重量%以上の高金属含有率であっても、有機溶媒等に対する分散性に優れているという特徴を有している。

20 残部は、一般的には P、N 及び O の少なくとも 1 種を含む物質（好ましくは、P、N 及び O の少なくとも 1 種を含む有機成分）により構成される。これらの成分が金属成分とともに存在することにより、金属ナノ粒子の分散安定性の向上を図ることができる。本発明では、かかる分散安定性を妨げない限り、C、H 等の他の成分が含まれていても良い。

25 本発明金属ナノ粒子の平均粒子径は、通常 1 ~ 100 nm 程度、好ましくは 1 ~ 50 nm、より好ましくは 5 ~ 30 nm であるが、金属成分の種類、最終製品の用途等により適宜設定することができる。

(2) 金属ナノ粒子の製造方法

本発明の金属ナノ粒子は、金属塩を含む出発材料を不活性ガス雰囲気中において

てアミン化合物の存在下で熱処理することによって製造することができる（以下「第一方法」という。）。

また例えば、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより製造することもできる（以下「第二方法」という。）。

さらに例えば、（１）ホスフィンと、（２）①脂肪酸金属塩又は②脂肪酸及び金属塩とを含む混合物を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより製造することもできる（以下「第三方法」という。）。

第一方法

10 第一方法は、金属塩を含む出発材料を不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で熱処理する。

金属塩としては、例えば硝酸塩、塩化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機酸塩；ステアリン酸塩、ミリスチン酸塩等の有機酸塩のほか、金属錯体（錯塩）等も用いることができる。特に、本発明では、（１）金属炭酸塩、（２）脂肪酸塩及び

15 （３）金属錯体の少なくとも１種の金属塩を好適に使用することができる。

脂肪酸塩としては、 R^1-COOH 又は $HOOC-R^1-COOH$ （ただし、 R^1 は、炭素数７以上（特に７～１７）であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）又は $HOOC-R^2-COOH$ （ただし、 R^2 は、炭素数３以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される脂肪酸の

20 金属塩が好ましい。上記炭化水素基 R^1 及び R^2 は、飽和又は不飽和のいずれであっていても良い。

また、金属錯体としては、カルボキシレート配位子を含む金属錯体が好ましい。このような金属錯体としては、 R^1COO （ただし、 R^1 は、炭素数７以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される単座配位子又は

25 $OO-C-R^2-COO$ （ただし、 R^2 は、炭化水素基を示す。）で示される二座配位子（キレート配位子を含む。）のいずれであっていても良い。単座配位子の場合は直鎖状アルキル基が好ましい。二座配位子の場合は直鎖状メチレン基が好ましい。上記炭化水素基 R^1 は、炭素数７～３０であることが好ましく、炭素数７～１７であることがより好ましい。また、上記炭化水素基 R^2 は、メチレン基等の

飽和炭化水素基；フェニル基、プロピレン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基のいずれであっても良い。上記炭化水素基 R^2 の炭素数は限定的でないが、6～12程度であることが好ましい。

金属錯体は、カルボキシレート配位子を有するものであれば、それ以外にホスフィン配位子等の他の配位子を有していても良い。

本発明における金属錯体としては、例えば下記に示される錯体a)又はb)を好ましく用いることができる。

a) $M(R^1R^2R^3P)(O_2CR')$ (ただし、Mは、Au、Ag又はCuを示す。 $R^1\sim R^3$ 及び R' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

b) $M'(R^1R^2R^3P)_2(O_2CR')_2$ (Mは、Pt、Pd又はNiを示す。 $R^1\sim R^3$ 及び R' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

上記a)又はb)における前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置及び数は特に限定されない。

20 これらの中でも、 $M(PPh_3)(O_2CC_nH_{2n+1})$ (ただし、Mは、Au、Ag又はCuを示す。Phはフェニル基を示す。nは7～17を示す。)又は $M'_2(PPh_3)_2(O_2CC_nH_{2n+1})$ (ただし、M'は、Pt、Pd又はNiを示す。Phはフェニル基を示す。nは7～17を示す。)で表わされる金属錯体を好適に用いることができる。

25 金属塩における金属成分の種類は、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。特に、前記の金属成分から選択することが好ましい。金属成分は、1種又は2種以上であっても良い。すなわち、金属錯体が出発材料の場合は、一つの金属錯体中に2種以上の金属成分を含む金属錯体であっても良い。1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体を用いた場合、あるいはそれぞれ

れ異なる金属成分を含む出発材料を2種以上用いた場合は、これらの金属成分を含む混合物、あるいは2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することができる。

また、本発明では、必要に応じて、出発材料に他の成分を含有させることもできる。例えば、脂肪酸又はその塩を添加することができる。好ましくは、脂肪酸としては、上記の脂肪酸塩における脂肪酸と同様のものを使用することができる。その含有量等は、用いる出発物材料の種類等に応じて適宜設定することができる。

本発明の製造方法では、上記のような金属成分を含む出発材料をアミン化合物の存在下において不活性ガス雰囲気中で熱処理する。特に、本発明では、有機溶媒を用いることなく、金属成分を含む出発材料とアミンを反応容器に仕込んで、熱処理するだけでも良い。アミンが固体の場合は、金属成分を含む出発材料とアミンを固体のまま熱処理すれば良い。

上記アミン化合物の種類は、1級アミン、2級アミン又は3級アミンのいずれであっても特に限定されない。

1級アミンとしては、特に一般式 RNH_2 （ただし、 R は、炭素数8以上の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、オクチルアミン $C_8H_{17}NH_2$ 、ラウリルアミン $C_{12}H_{25}NH_2$ 、ステアリルアミン $C_{18}H_{37}NH_2$ 等が挙げられる。

2級アミンとしては、特に一般式 R^1R^2NH （ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、ジエチルアミン $(C_2H_5)_2NH$ 、ジヘキシルアミン $(C_6H_{13})_2NH$ 、ジオクチルアミン $(C_8H_{17})_2NH$ 等が挙げられる。

3級アミンとしては、特に一般式 $R^1R^2R^3N$ （ただし、 $R^1\sim R^3$ は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、トリエチルアミン $(C_2H_5)_3N$ 、トリプロピルアミン $(C_3H_7)_3N$ 、トリオクチルアミン $(C_8H_{17})_3N$ 等が挙げられる。

アミン化合物の使用量は、金属成分を含む出発材料と等モル以上であれば特に限定されない。従って、必要に応じて過剰量を用いても良い。なお、アミン化合物は、あらかじめ適当な有機溶媒に溶解又は分散させた上で使用することもでき

る。

熱処理温度は、金属塩がアミン化合物と反応して所定の金属ナノ粒子が得られる限り特に制限されず、用いる金属塩及びアミン化合物の種類等に応じて適宜決定することができる。一般的には50℃以上の範囲で設定すれば良く、特に、出

5 発材料とアミン化合物との混合物が最終的に液状になる温度以上で、かつ、アミン化合物の沸点未満の温度領域とすることが好ましい。すなわち、上記混合物が最終的にすべて熔融状態になる温度以上での熱処理により、P、N及びOを少なくとも1種を含む物質で構成される金属ナノ粒子の形成をより効果的に進行させることができる。

- 10 熱処理時間は、使用する出発材料の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1～10時間程度、好ましくは3～8時間とすれば良い。

熱処理雰囲気は、不活性ガス雰囲気であれば良い。例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すれば良い。

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も

- 15 適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

第二方法

第二方法は、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理する。

- 20 金属錯体は、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有するものを使用する。金属錯体は、1種又は2種以上を使用することができる。2種以上の金属錯体を用いた場合は、これらの金属成分を含む合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することも可能である。

- 25 金属錯体の中心金属としては、最終製品の用途等に応じて適宜選択できる。特に、前記の金属成分から選択することが好ましい。中心金属は、1種又は2種以上（すなわち、1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体）であっても良い。1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体を用いた場合は、これらの金属成分を含む合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することも可能である。

用いる金属錯体の配位数も限定的でなく、Au、Ag、Cu等の2配位のもの、

Ni、Pd、Pt等の4配位のもの等のいずれであっても良い。

ホスフィン配位子は、第1級ホスフィン、第2級ホスフィン又は第3級ホスフィンのいずれであっても良い。本発明では、特に第3級ホスフィンが好ましい。第3級ホスフィンとしては、特に下記一般式a)～c)で示されるものが好まし

5 い。

a) 一般式 $(P(R^1)(R^2)(R^3))$

(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される単座配位子、

10 b) 一般式 $((R^1)(R^2)P(CH_2)_nP(R^1)(R^2))$

(但し、 n は1～10の整数である。 $R^1 \sim R^2$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される二座配位子

c) 一般式 $((R^1)(R^2)P(CH_2)_nP(R^3)(CH_2)_nP(R^1)$

15 $(R^2))$

(但し、 n は1～10の整数である。 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)で示される三座配位子

一般式a)～c)における上記置換基は、その種類の制限はない。例えば、メ
20 チル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置、数等も特に制限されない。

カルボキシレート配位子は、一般式 $RCOO$ (ただし、 R は炭化水素基を示す。)で示される単座配位子又は一般式 $OOC-R-COO$ (ただし、 R は炭化
25 水素基を示す。)で示される二座配位子(キレート配位子も含む。)であれば特に限定されない。

上記炭化水素基 R としては、炭素数が1～30(特に炭素数1～12)であることが好ましい。また、上記炭化水素基は、飽和(メチル基、エチル基、プロピル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等)又は不飽和(フェニル基、

プロピレン基、ビニレン基等)のいずれの炭化水素であっても良い。特に、本発明では、直鎖状アルキル基(単座配位子の場合)又は直鎖状アルキレン基(二座配位子の場合)であることが好ましい。

本発明の金属錯体は、これらの配位子を有するものであれば良い。特に、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他の配位子を有しない金属錯体が望ましい。

本発明における金属錯体としては、例えば下記a)又はb)に示される錯体が好ましい。

a) $M(R^1R^2R^3P)(O_2CR')$ (Mは、Au, Ag又はCuを示す。R¹~R³及びR'は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1~18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

b) $M'(R^1R^2R^3)_2(O_2CR')_2$ (M'はPt, Pd又はNiを示す。R¹~R³及びR'は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1~18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

上記a)又はb)における前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置、数等は特に制限されない。

本発明では、これらの中でも、

$M(PPh_3)(O_2CC_nH_{2n+1})$ (Mは、Au, Ag又はCuを示す。Phは、フェニル基を示す。nは7~17の整数を示す。)及び

$M'_2(PPh_3)_2(O_2CC_nH_{2n+1})$ (M'は、Pt, Pd又はNiを示す。Phは、フェニル基を示す。nは7~17の整数を示す。)

で示される金属錯体の少なくとも1種がより好ましい。

本発明の製造方法では、上記のような金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理する。特に、本発明では、金属錯体を固体のまま熱処理することが望ましい。

熱処理温度は所定の金属ナノ粒子が得られる限り特に制限されないが、当該金

属錯体を熱重量分析（TG分析）した場合において重量減少率が1～50%（特に5～20%）となるような温度領域とすることが好ましい。すなわち、当初の重量に対して上記割合（%）で減量される温度範囲内で熱処理することが望ましい。かかる範囲で熱処理することにより、金属錯体は最終的に液状になって熱分解が進行し、その結果として所定量の金属成分とともにP及びOが併存した金属ナノ粒子を効率的に得ることができる。

熱処理時間は、使用する金属錯体の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1～10時間程度、好ましくは3～8時間とすれば良い。

熱処理雰囲気は、不活性ガス雰囲気であれば良い。例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すれば良い。

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

第三方法

第三方法は、（1）ホスフィンと、（2）①脂肪酸金属塩又は②脂肪酸及び金属塩とを含む混合物を不活性ガス雰囲気下で熱処理する。換言すれば、第三方法は、第二方法におけるホスフィン配位子に対応するホスフィン、カルボキシレート配位子に対応する脂肪酸及び／又はその金属塩を含む混合物を原料として用いる方法である。

ホスフィンとしては、特に限定されず、いずれのホスフィンも使用することができる。例えば、一般式 $R^1R^2R^3P$ （ただし、 $R^1\sim R^3$ は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。）で示されるホスフィンを好適に用いることができる。より具体的には、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン等を挙げるることができる。上記置換基としては、前記の第二方法で挙げられた置換基と同様のものを例示することができる。

脂肪酸金属塩は限定的ではないが、特に一般式 $R'-COOH$ （ただし、 R' は、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～18のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。）で示される脂肪酸の金属塩を用いることが望ましい。上記置換基としては、前記の第二方法で挙げられた置換基と同様

のものを例示することができる。

金属成分としては、所望の金属ナノ粒子の種類等に応じて適宜決定すれば良い。例えば、銀ナノ粒子を製造する場合には、脂肪酸金属塩としてミリスチン酸銀、ステアリン酸銀等を使用することができる。

- 5 本発明では、上記脂肪酸金属塩に代えて（あるいは上記脂肪酸金属塩とともに）脂肪酸及び金属化合物を使用することもできる。脂肪酸は限定されないが、特に上記の一般式 $R' - COOH$ （ただし、 R' は、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数 1～18 のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。）で示される脂肪酸を好適に用いることができる。

- 10 金属塩は特に制限されず、金属の無機酸塩又は有機酸塩のいずれも使用することができる。無機酸塩としては、例えば炭酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、例えば酢酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。

これらの配合割合は、用いるホスフィンの種類等に応じて適宜設定できるが、一般的には（1）ホスフィンと、（2）①脂肪酸金属塩又は②脂肪酸及び金属塩

- 15 とが、対応するホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子をそれぞれ有する金属錯体におけるホスフィン配位子、カルボキシレート配位子及び金属成分の割合（モル比）とほぼ同じになるように設定することが望ましい。このような金属錯体としては、例えば第二方法で例示した金属錯体を使用することもできる。

- 例えば、ホスフィンとしてトリフェニルホスフィン、脂肪酸金属塩としてミリスチン酸銀を使用する場合、対応する金属錯体である $Ag(PPh_3)(O_2CC_{13}H_{27})$ と同じ割合（すなわち、トリフェニルホスフィン：脂肪酸金属塩＝1：1（モル比））となるように使用すれば良い。

- また例えば、ホスフィンとしてトリフェニルホスフィン、脂肪酸としてミリスチン酸、金属塩として炭酸銀を使用する場合、同じく対応する金属錯体である $Ag(PPh_3)(O_2CC_{13}H_{27})$ と同じ割合（すなわち、トリフェニルホスフィン：脂肪酸：金属塩＝1：1：1（モル比））となるように使用すれば良い。

次いで、これらを含む混合物を不活性ガス雰囲気下で熱処理する。熱処理方法及び条件は、第二方法の熱処理と同様にすれば良い。第三方法では、混合物を固体のまま熱処理することもできる。

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

本発明の製造方法では、特定の金属成分を含有する出発材料をアミン化合物とともに一定条件下で熱処理することにより、ナノオーダーの金属粒子（金属ナノ

5 粒子）を得ることができる。

上記の金属ナノ粒子は、特に金属成分とともにP、N及びOの少なくとも1種を含む成分が存在するため、高金属含有率にもかかわらず分散安定性に優れ、溶剤に分散させると可溶化状態となる。例えば、テルペン系溶剤のほか、アセトン、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジエチルエーテル、
10 ケロシン等の有機溶剤に分散して用いても良く、また公知のペースト化剤に配合してペーストとして用いることもできる。

このような本発明の金属ナノ粒子は、例えば電子材料（プリント配線、導電性材料、電極材料等）、磁性材料（磁気記録媒体、電磁波吸収体、電磁波共鳴器等）、触媒材料（高速反応触媒、センサー等）、構造材料（遠赤外材料、複合皮
15 膜形成材等）、セラミックス・金属材料（ろう付材料、焼結助剤、コーティング材料等）、陶磁器用装飾材料、医療材料等の各種の用途に幅広く用いることが可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、
20 実施例の範囲に限定されるものではない。

なお、各実施例における各物性の測定は、次のようにして実施した。

（1）定性分析

金属成分の同定は、強力X線回折装置「MX P 1 8」（マックスサイエンス社製）を用い、粉末X線回折分析法で行った。

25 （2）平均粒子径

透過型電子顕微鏡（TEM）「J E M 1 2 0 0 E X」（日本電子社製）により測定し、任意に選んだ粒子100個の直径の算術平均値を求め、その値をもって平均粒子径とした。

（3）金属成分の含有量

熱分析装置「SSC/5200」（セイコー電子工業）を用い、TG/DTA分析することにより求めた。

（４）有機成分等の分析

金属ナノ粒子におけるP（リン成分）、N（窒素成分）とO（酸素成分）の確認は、X線光電子スペクトル装置「ESCA-700」（アルバックファイ社製）、FT-IR装置「GX I-RO」（パーキンエルマー社製）により行った。有機成分の確認は、FT-NMR装置「JNM-EX270」（日本電子製）、GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析）装置「5973 Network MSD」（ヒューレット パッカード社製）を用いて行った。

10 実施例1-1

炭酸銀（6.4 g、23.2 mmol）とラウリルアミン $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ （7.9 g、42.7 mmol）をパイレックス製三口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で120℃まで徐々に加熱した。120℃で5時間保持した後、70℃まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、濃青緑色粉末を得た（収率98%）。

得られた粉末をTEM観察及び熱分析した。TEM観察による結果（イメージ図）を図1に示す。熱分析の結果より、上記粉末は、金属成分として銀を93.4重量%含有し、かつ、6.6重量%の有機成分が存在する銀ナノ粒子であることが確認できた。コアが銀であることは粉末X線回折からも同定された。この金属ナノ粒子の平均粒子径は7.9 nmであった。

有機成分については、NMRよりアミンのNH基のシグナルがTMSを内部標準として1.5 ppm付近に、メチレン及びメチル基のシグナルが、同様に1.26 ppm及び0.88 ppmにそれぞれ観測された。さらに、GC/MSから、ラウリルアミンの質量数185に相当する親ピークが観測され、上記銀ナノ粒子がアミンで保護されていることが確認された。

実施例1-2

炭酸銀（6.4 g、23.2 mmol）とラウリルアミン $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ （7.9 g、42.7 mmol）をパイレックス製三口フラスコに固体のまま入れ、さらにオクタン酸（6.7 g、46.7 mmol）を加えて、窒素雰囲気

下で150℃まで徐々に加熱した。150℃で5時間保持した後、70℃まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銀黄色粉末を得た（収率76%）。

得られた粉末をTEM観察及び熱分析した。熱分析の結果より、上記粉末は金属成分として銀を94.9重量%含有し、かつ、5.1重量%の有機成分が存在する銀ナノ粒子であることが確認できた。コアが銀であることは粉末X線回折からも同定された。この金属ナノ粒子の平均粒子径は8.2nmであった。

実施例1-1と同様にNMR、GC/MSにより有機成分としてアミン及びオクタン酸の存在を確認した。

10 実施例1-3

炭酸銀 Ag_2CO_3 （7.5g、27.2mmol）とオクチルアミン $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ （7.4g、57.6mmol）をパイレックス製三つ口フラスコに入れ、窒素気流下で、徐々に110℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。加熱処理後、室温でメタノール25mlを加えて、攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを4回繰り返す、桐山ロートで濾過し、減圧下で乾燥させ、黒色の銀ナノ粒子を得た（収率98.7%）。

得られた銀ナノ粒子の平均粒子径は16.9nmであった。銀成分の含有量は98.0重量%であった。

実施例1-4

20 炭酸銀 Ag_2CO_3 （6.0g、21.8mmol）とオクチルアミン $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ （5.6g、43.6mmol）、さらにオクタン酸 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ （6.3g、43.9mmol）をパイレックス製三つ口フラスコに入れ、窒素気流下で、攪拌しながら徐々に120℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。加熱処理後、室温でメタノール25mlを加えて攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを4回繰り返す、桐山ロートで濾過し、減圧下で乾燥させ、灰緑黒色の銀ナノ粒子を得た（収率90.3%）。

得られた銀ナノ粒子の平均粒子径は32.7nmであった。銀成分の含有量は、98.6重量%であった。

実施例1-5

炭酸銀 Ag_2CO_3 (6.9 g、25.0 mmol) とラウリルアミン $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ (9.7 g、52.6 mmol)、さらにミリスチン酸 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{H}$ (12.0 g、52.5 mmol) をパイレックス製三つ口フラスコに入れ、窒素気流下で、攪拌しながら徐々に 125°C まで加熱し、その温度で7時間保持した。加熱処理後、室温でメタノール 25 ml を加えて攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを5回繰り返し、桐山ロートで濾過し、減圧下で乾燥させ、灰緑黒色の銀ナノ粒子を得た (収率 97.4%)。

得られた銀ナノ粒子の平均粒子径は 11.7 nm であった。銀成分の含有量は、89.4重量%であった。

10 実施例 1-6

ミリスチン酸銀 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{Ag}$ (2.5 g、7.5 mmol) とラウリルアミン $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ (1.4 g、7.6 mmol) をパイレックス製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で 120°C まで徐々に加熱した。 120°C で5時間保持した後、 70°C まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、暗赤褐色粉末を得た (収率 71%)。

得られた粉末を実施例 1-1 と同様に分析した。その結果、上記粉末は、銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒子径は 5.4 nm であった。銀成分の含有量は 66.6重量%であった。NMRより、メチレン基及びメチル基のシグナルが TMS を内部標準として $2.9\sim 2.1\text{ ppm}$ 、 $1.53\sim 1.26\text{ ppm}$ の範囲と 0.88 ppm にそれぞれ観測されたことから、上記銀ナノ粒子は O を含む有機成分を保護層とするナノ粒子であることが確認できた。

実施例 1-7

25 ミリスチン酸銀 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{Ag}$ (1.67 g、5 mmol) とトリエチルアミン NEt_3 (15 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 80°C 、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートでろ別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た (収率 89%)。

得られた粉末のTEM観察、粉末X線回折分析、及びUV-Visスペクトル測定を行った。TEM観察による結果（イメージ図）を図2に示す。

これらの結果より、上記粉末は銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒子径は4.4 nmであった。

- 5 銀成分の含有率は83重量%であった。GC/MS、NMRより銀ナノ粒子の保護層はミリスチレート配位子であることを確認した。また、X線光電子スペクトルでもO 1sのピークが531 eVに観測された。

実施例1-8

- 10 ミリスチン酸銀 $C_{13}H_{27}CO_2Ag$ (1.68 g、5 mmol) とトリオクチルアミンN (C_8H_{17})₃ (11 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートで濾別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た(収率81%)。

- 15 この金属ナノ粒子の平均粒子径は3.6 nmであった。銀成分の含有率は79重量%であった。

実施例1-9

- 20 オクタン酸銀 $C_7H_{15}CO_2Ag$ (2.51 g、10 mmol) とトリエチルアミンNEt₃ (20 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートで濾別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た(収率89%)。

この金属ナノ粒子の平均粒子径は15.4 nmであった。銀成分の含有率は94重量%であった。

実施例1-10

- 25 オクタン酸銀 $C_7H_{15}CO_2Ag$ (1.26 g、5 mmol) とトリオクチルアミンN (C_8H_{17})₃ (15 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートで濾別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た(収率96%)。

この金属ナノ粒子の平均粒子径は5.1 nmであった。銀成分の含有率は91重量%であった。

実施例1-11

ステアリン酸銀 $C_{17}H_{35}CO_2Ag$ (2.07 g、5 mmol) とトリエチルアミン NEt_3 (15 ml) を二口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートで濾別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た(収率94%)。

この金属ナノ粒子の平均粒子径は2.8 nmであった。銀成分の含有率は75重量%であった。

実施例1-12

ステアリン酸銀 $C_{17}H_{35}CO_2Ag$ (2.07 g、5 mmol) とトリオクチルアミン $N(C_8H_{17})_3$ (15 ml) を二口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートで濾別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た(収率73%)。

この金属ナノ粒子の平均粒子径は4.4 nmであった。銀成分の含有率は74重量%であった。

実施例1-13

ミリスチン酸銀 $C_{13}H_{27}CO_2Ag$ (0.68 g、2 mmol) と金(I)-カルボキシレート錯体 $Au(PPh_3)(C_{13}H_{27}CO_2)$ (1.41 g、2 mmol)、及びトリエチルアミン NEt_3 (10 ml) を二口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で80℃、2時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートでろ別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃緑色粉末を得た(収率93%)。

得られた粉末のTEM観察、粉末X線回折分析、及びUV-Visスペクトル測定を行った。TEM観察による結果(イメージ図)を図3に示す。

TEM写真より、この金属ナノ粒子の平均粒子径は3.6 nmであった。X線光電子スペクトルより $Au\ 4f_{7/2}\ 84.3\ eV$ 、 $Ag\ 3d_{5/2}\ 368$.

2 e Vにピークが観測され、ナノ粒子表面の組成比は46 : 54であることから、仕込み比に相当する割合で含まれていた。また、UV-Visスペクトルより488 nmに1つの吸収極大が観測された。これより、金ナノ粒子と銀ナノ粒子が混合しているのではなく、金/銀合金ナノ粒子が生成したことが明らかとなった。

- 5 熱分析より金属成分の含有率は89重量%であった。GC/MS、NMRより金/銀合金ナノ粒子の保護層にはミリスチレート配位子とわずかに PPh_3 と $\text{O}=\text{PPh}_3$ が存在することを確認した。また、X線光電子スペクトルでもO 1sのピークが530.1 e Vに観測された。

実施例2-1

- 10 金属錯体として $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})$ (51.5 g、75 mm o l) をパイレックス製二つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で180℃まで徐々に加熱した。180℃で5時間保持した後、放冷した。生成した粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

- 得られた粉末をTEM観察、粉末X線回折分析及び熱分析した。TEM観察による結果(イメージ図)を図4に示す。粉末X線回折分析の結果を図5に示す。熱分析の結果を図6に示す。

- これらの結果より、上記粉末は、金を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は23 nmであった。金成分の含有量は88重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナルは、TMSを内部標準として7.4~7.7 ppmに、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルは、同様に3.39~3.76 ppm、1.21~1.26 ppmと0.83~0.88 ppmの範囲にそれぞれ観測された。カーボキシレート配位子の $\nu(\text{CO})$ のピークが1733 cm^{-1} に観測された。また、X線光電子スペクトルでもP及びOのピークがそれぞれ132.1 e Vと
- 25 532.5 e Vに観測された。

実施例2-2

金属錯体として $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ (1.04 g、2 mm o l) をパイレックス製二つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で180℃まで徐々に加熱した。180~200℃で5時間保持した後、放冷した。生成した

粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ茶色粉末を得た(収率78%)。

この金属ナノ粒子の平均粒径は81nmであった。金成分の含有量は97重量%であった。

5 実施例2-3

金属錯体として $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ (0.57g、0.8mmol)をパイレックス製二つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で180℃まで徐々に加熱した。180℃で5時間保持した後、放冷した。生成した粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で

10 乾燥させ茶色粉末を得た(収率16%)。

この金ナノ粒子の平均粒径は8.1nmであった。金成分の含有量は83重量%であった。

実施例2-4

金属錯体として $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})$ (48g、80.3mmol)を四つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で270℃まで徐々に加熱した。270℃で8時間保持した後、放冷した。生成した粉末をメタノールで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

得られた粉末を実施例2-1と同様に分析した。その結果、上記粉末は、銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は12nmであった。銀成分の含有量は91重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナル、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルがNMRにおいて実施例1と同様の範囲で観測された。カーボキシレート配位子の $\nu(\text{CO})$ のピークが、実施例1と同様の位置に観測された。同様に、X線光電子スペクトルでも、P及びOのピークがそれぞれ観測された。

25 た。

実施例2-5

金属錯体として $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})$ (3.0g、4.6mmol)を固体のままパイレックス製三つ口フラスコに入れ、窒素気流下で115℃まで徐々に加熱し、完全に融解させた後、攪拌しながら245℃まで徐々に加熱

し、その温度で6時間保持した。加熱処理後、60℃でメタノール40mlを加えて攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを3回繰り返し、桐山ロートで濾過し、減圧下で乾燥させ、灰色の銀ナノ粒子を得た。(収率97%)この銀ナノ粒子における銀成分の含有量は81.7重量%であった。

5 実施例2-6

金属錯体としてPt(PPh₃)₂(O₂CC₁₃H₂₇)₂(46g、39.2mmol)を四つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で350℃まで徐々に加熱した。350℃で8時間保持した後、放冷した。生成した粉末をアセトンで繰り返し洗浄した後、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させた。

- 10 得られた粉末を実施例2-1と同様に分析した。その結果、上記粉末は、白金を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒径は5nmであった。白金成分の含有量は80重量%であった。ホスフィン配位子のフェニル基のシグナル、カーボキシレート配位子のメチレン、メチル基のシグナルがNMRにおいて実施例1と同様の範囲で観測された。カー
- 15 ボキシレート配位子のν(CO)のピークが、実施例1と同様の位置に観測された。同様に、X線光電子スペクトルでもP及びOのピークがそれぞれ観測された。

実施例3-1

- 金属錯体Ag(PPh₃)(O₂CC₁₃H₂₇)の構成成分と見なすことができるミリスチン酸銀C₁₃H₂₇CO₂Ag(6.2g、18.5mmol)とトリフェニルホスフィンPPh₃(4.9g、18.5mmol)を1:1で混合した
- 20 ものを固体のまま100mlの三口フラスコにとり、窒素気流下で、徐々に130℃まで加熱し、完全に融解させた後、さらに攪拌しながら徐々に240℃まで加熱し、その温度で6時間保持した。加熱処理後、室温でメタノール50mlを加えて、攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを4回繰り返し、桐山ロート
- 25 トで濾過し、減圧下で乾燥させ、黒色の銀ナノ粒子を得た(収率78.3%)。

得られた銀ナノ粒子のTEM観察による結果(イメージ図)を図7に示す。その平均粒子径は8.5nmであった。銀成分の含有量は、84.3重量%であった。金属コアはXRDより金属銀であった。また、有機成分はGC/MS分析よりPPh₃(m/z=262)、O=PPh₃(m/z=277)、C₁₃H₂₇CO₂H

($m/z = 228$) であった。

実施例 3-2

金属錯体 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})$ の構成成分として炭酸銀 Ag_2CO_3 (2.5 g、9.1 mmol) をミリスチン酸 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{H}$ (4.8 g、18.1 mmol) およびトリフェニルホスフィン PPh_3 (4.1 g 18.1 mmol) とモル比 1 : 2 : 2 で混合したものを固体のまま三口フラスコにとり、窒素気流下で徐々に 95℃ まで加熱し、完全に融解させた後、さらに攪拌しながら徐々に 180℃ まで加熱し、その温度で 6 時間保持した。加熱処理後、室温でメタノール (50 ml) を加えて、攪拌し、静置後、上澄みを除去した。これを 3 回繰り返す、桐山ロートで濾過し、減圧下で乾燥させ、黒色の銀ナノ粒子を得た (収率 62%)。

得られた銀ナノ粒子の TEM 観察による結果 (イメージ図) を図 8 に示す。その平均粒子径は 11.3 nm であった。銀成分の含有量は、90.3 重量% であった。金属コアは XRD より金属銀であった。また、有機成分は GC/MS 分析より PPh_3 ($m/z = 262$)、 O=PPh_3 ($m/z = 277$)、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{H}$ ($m/z = 228$) であった。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1-1 で得られた銀ナノ粒子の TEM 観察による結果を示す図 (イメージ図) である。

図 2 は、実施例 1-7 で得られた銀ナノ粒子の TEM 観察による結果を示す図 (イメージ図) である。

図 3 は、実施例 1-13 で得られた金/銀合金ナノ粒子の TEM 観察による結果を示す図 (イメージ図) である。

図 4 は、実施例 2-1 で得られた粒子の TEM 観察の結果を示す図 (イメージ図) である。

図 5 は、実施例 2-1 で得られた粒子の粉末 X 線回折分析結果を示す図である。

図 6 は、実施例 2-1 で得られた粒子の熱分析結果を示す図である。

図 7 は、実施例 3-1 で得られた銀ナノ粒子の TEM 観察による結果を示す図 (イメージ図) である。

図 8 は、実施例 3 - 2 で得られた銀ナノ粒子の TEM 観察による結果を示す図 (イメージ図) である。

5

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP、N及びOの少なくとも1種を含有し、平均粒子径が1～100nmである金属ナノ粒子。
2. 金属成分が遷移金属の少なくとも1種である請求項1記載の金属ナノ粒子。
3. 金属成分が、Cu、Ag、Au、Ni、Pd及びPtの少なくとも1種である請求項1記載の金属ナノ粒子。
4. 金属成分が2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物である請求項1記載の金属ナノ粒子。
5. 金属成分の含有量が、60～98重量%である請求項1又は2に記載の金属ナノ粒子。
6. 不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で金属塩を含む出発材料を熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。
7. 金属塩が、(1)金属炭酸塩、(2)脂肪酸塩及び(3)金属錯体の少なくとも1種である請求項6記載の方法。
8. 出発材料にさらに脂肪酸が含まれる請求項6記載の方法。
9. ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子を有する金属錯体を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。
10. 熱処理温度が、当該金属錯体を熱重量分析した場合において重量減少率が1～50%となるような温度領域である請求項9記載の製造方法。
11. 金属錯体が、ホスフィン配位子及びカルボキシレート配位子以外の他の配位子を有しない請求項9記載の製造方法。
12. (1)ホスフィンと、(2)①脂肪酸金属塩又は②脂肪酸及び金属塩とを含む混合物を不活性ガス雰囲気下で熱処理することを特徴とする金属ナノ粒子を製造する方法。

図 1

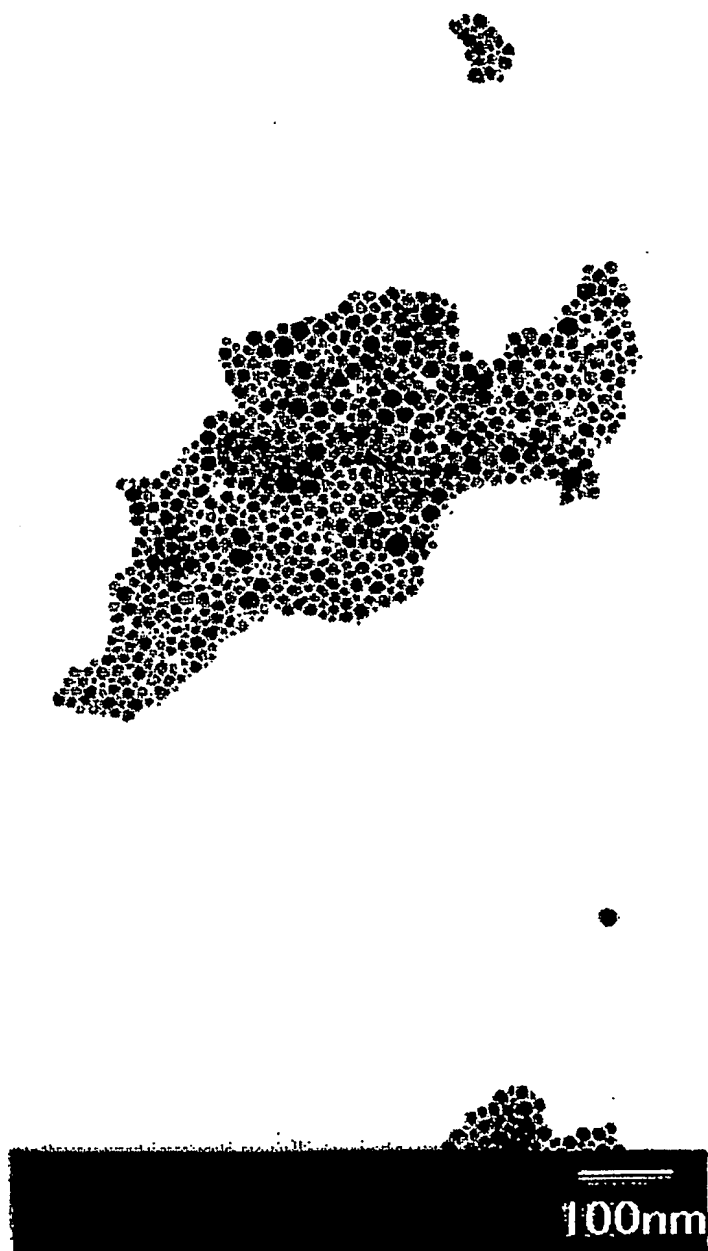


図 2

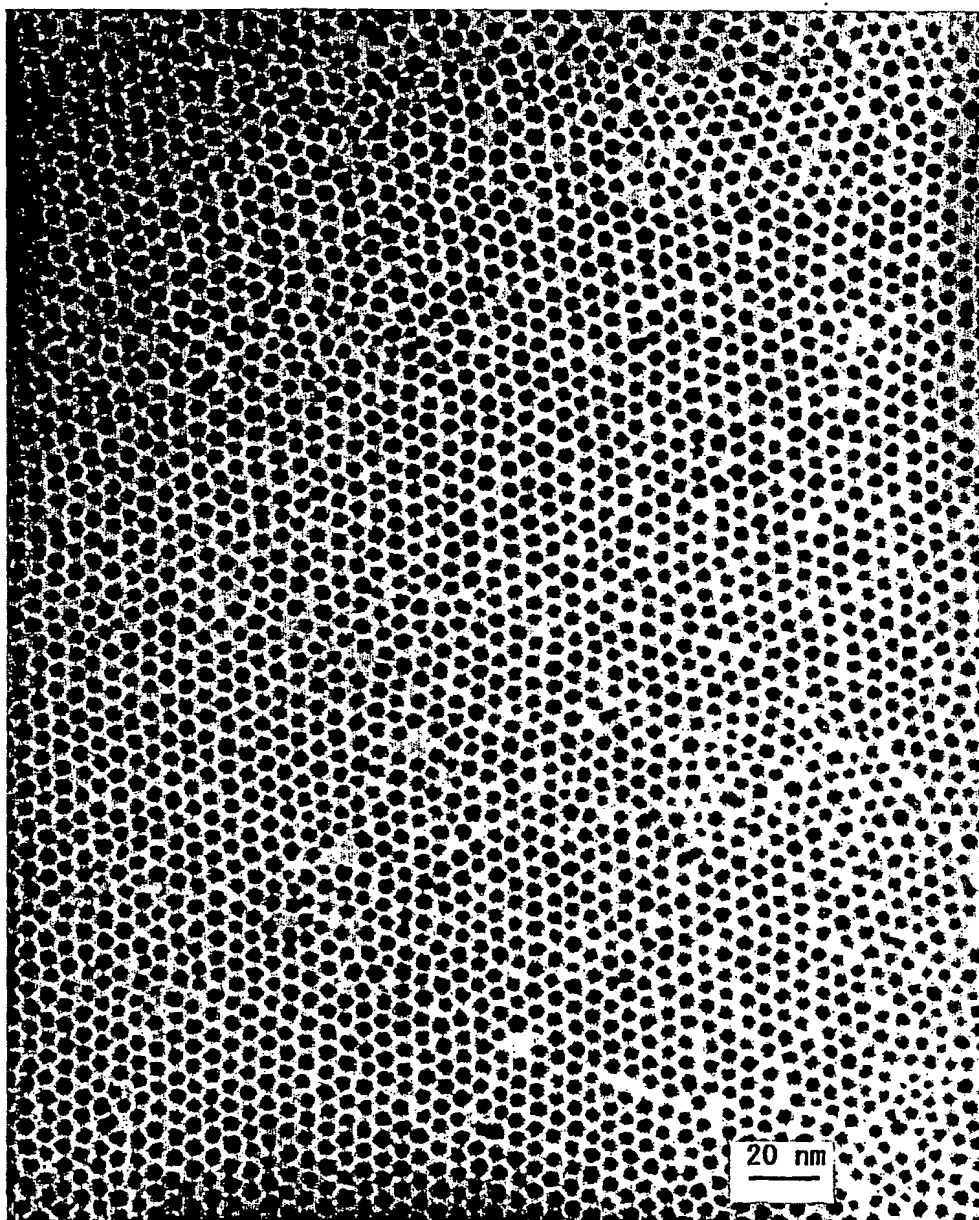


図 3

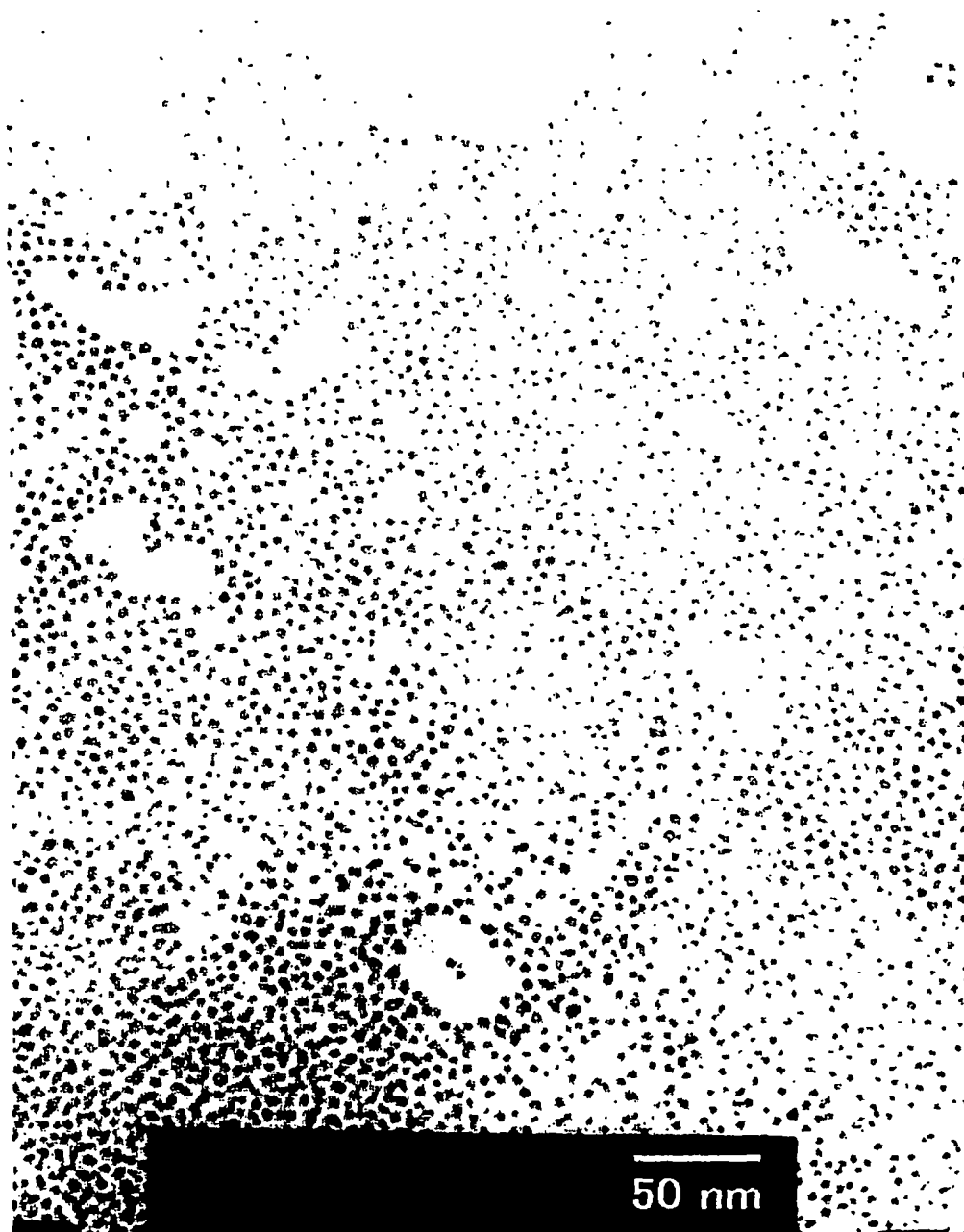
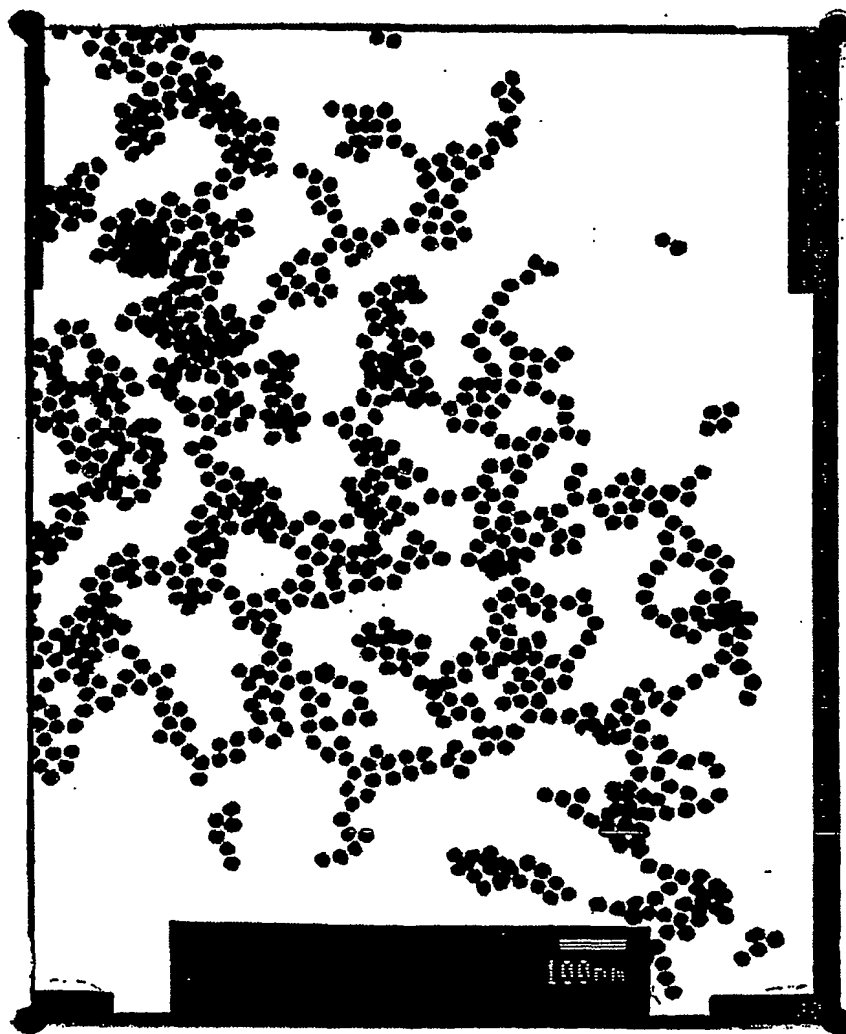


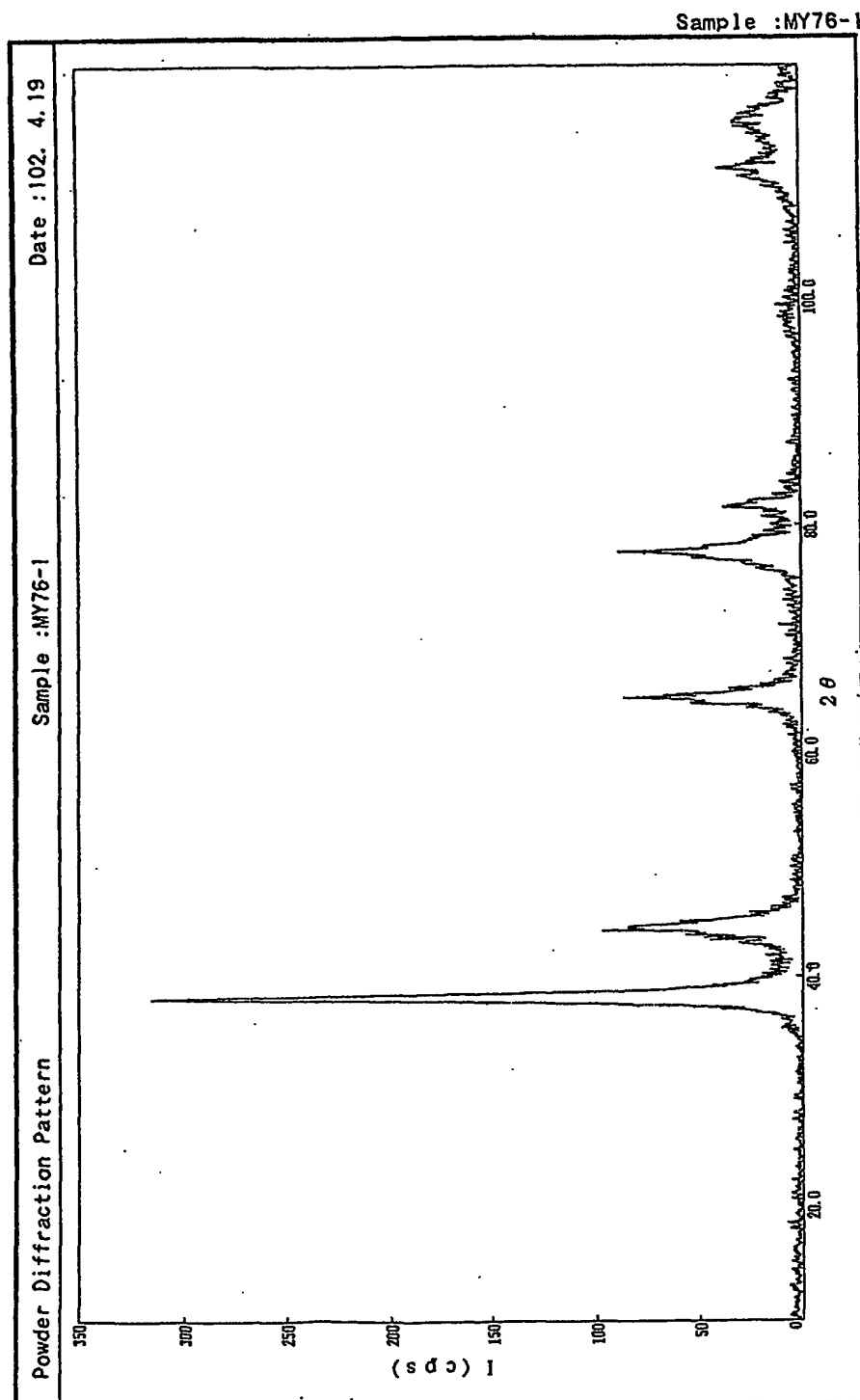
図 4



左管え用紙 (規則26)

5 / 1 / 8

図 5



差替え用紙 (規則26)

Sample	MT76-1	File name	yamasho/MT76-1	[2]:K α 2 Subtract	Orig [1]:Smooth
X-ray generator : 18KV		Smoothing		Peak Search	
Target : 1.54056 A (Cu)	Divergence Slit : 0.50 deg	Data points : 7		Data points : 0	
Monochromator : use	Scattering Slit : 0.50 deg	Threshold : 1.00		Threshold : 0	
KV : 40.0 KV	Receiving Slit : 0.15 mm	Background subtraction		Operator	
mA : 50.0 mA	Attachment : no use	Data points : 0		Measuring Date : 102 4.19 14:10:5	
Sampling Width : 0.0200 deg		Repeating times: 0		Operating Date : 102 4.19 14:49:52	
Scanning Speed : 4.0000 deg/min		Comment :			

図 6

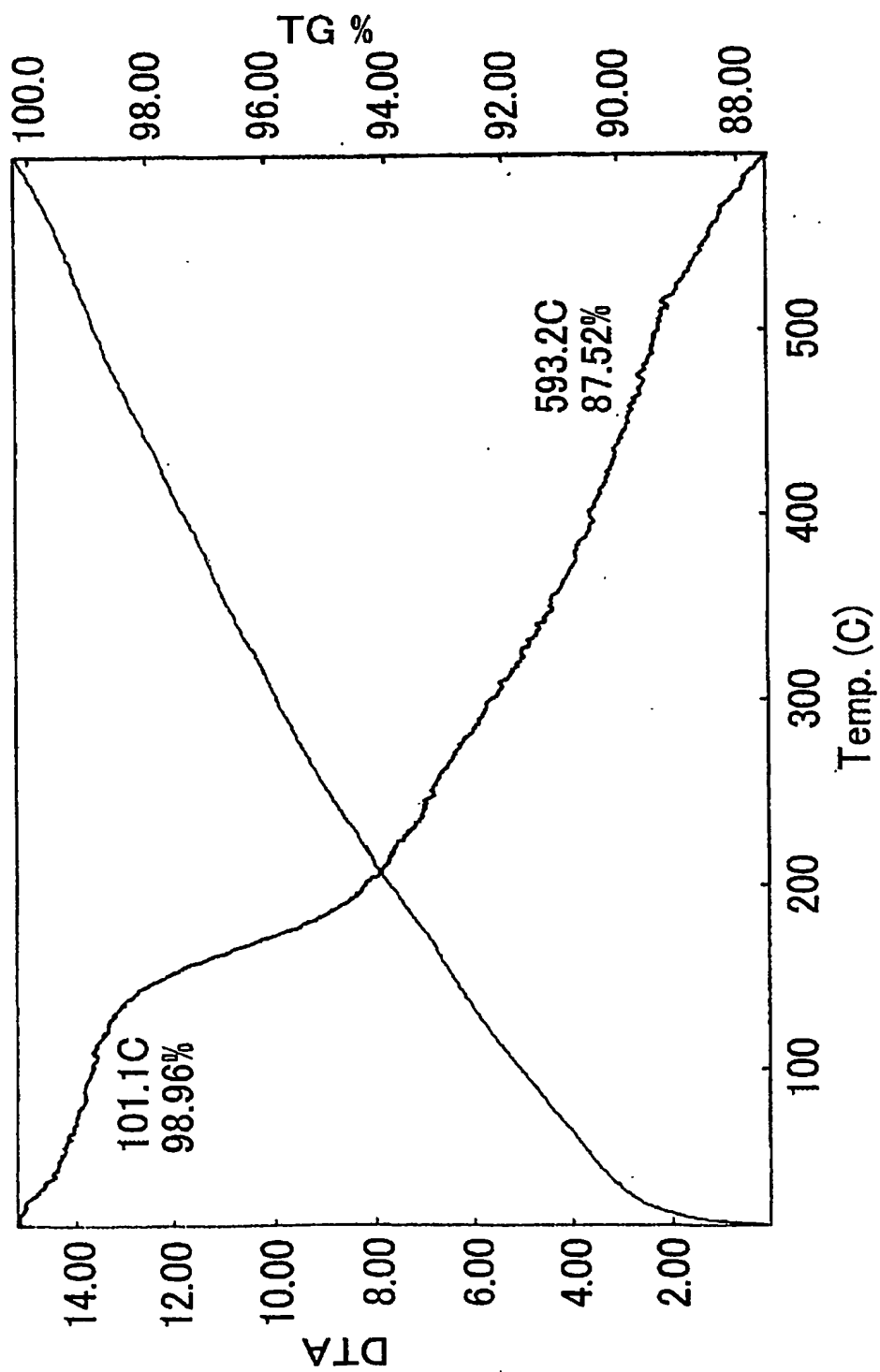
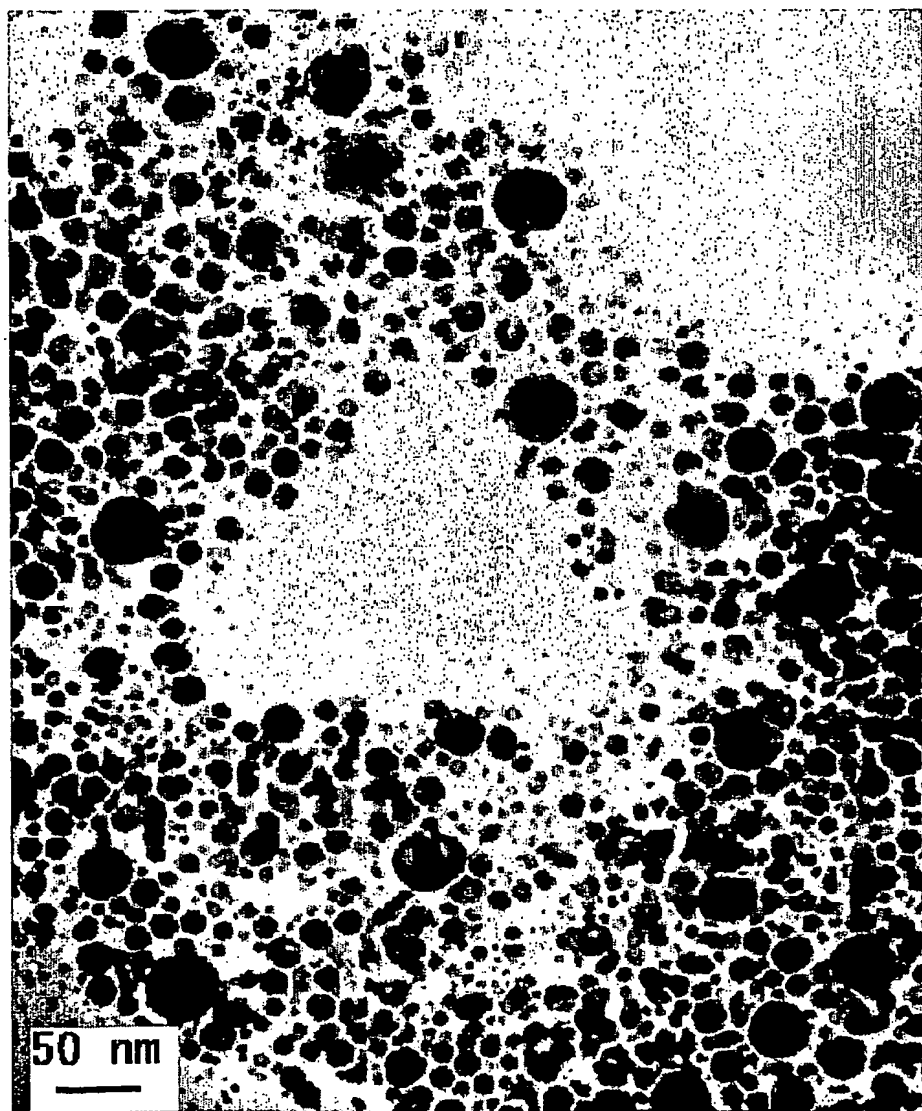


図 7



図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/09782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F1/00, 1/02, 9/20, 9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F1/00, 1/02, 9/20, 9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3-267301 A (NOK Kabushiki Kaisha), 28 November, 1991 (28.11.91), Claims; page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper left column, line 2; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 14 (Family: none)	1-5 6-12
X Y A	JP 2001-131603 A (Ebara Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. Nos. [0008], [0017], [0022] (Family: none)	1-5 6-8, 12 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2003 (30.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/09782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-140860 A (Sagami Chemical Research Center), 04 December, 1976 (04.12.76), Claims; page 2, lower left column, lines 10 to 15; page 3, upper right column, lines 3 to 11 (Family: none)	6-8
Y	JP 51-122655 A (Sagami Chemical Research Center), 26 October, 1976 (26.10.76), Claims; page 2, lower right column, lines 12 to 15; page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 7; page 3, lower left column, lines 13 to 15 (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 2 2 F 1 / 0 0, 1 / 0 2, 9 / 2 0, 9 / 3 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 2 2 F 1 / 0 0, 1 / 0 2, 9 / 2 0, 9 / 3 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 3-267301 A (エヌオーケー株式会社) 1991. 11. 28, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第18行- 第2頁左上欄第2行, 第2頁左下欄第17行-右下欄第14行 (フ ァミリーなし)	1-5 6-12
X Y A Y	J P 2001-131603 A (株式会社荏原製作所) 2001. 05. 15, 特許請求の範囲, 段落【0008】, 【0017】, 【0022】 (ファミリーなし) J P 51-140860 A (相模中央化学研究所) 1976. 12. 04, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第10-1 5行, 第3頁右上欄第3-11行 (ファミリーなし)	1-5 6-8, 12 9-11 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛

4 K

9 2 6 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 5 1 - 1 2 2 6 5 5 A (相模中央化学研究所) 1 9 7 6 . 1 0 . 2 6 , 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 1 2 - 1 5 行, 第 3 頁右上欄第 1 8 行 - 左下欄第 7 行 , 第 3 頁左下欄 1 3 - 1 5 行 (ファミリーなし)	1 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.